



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107976552 B

(45) 授权公告日 2021.07.09

(21) 申请号 201610934513.9

(22) 申请日 2016.10.25

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107976552 A

(43) 申请公布日 2018.05.01

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号  
专利权人 中国石油化工股份有限公司石油  
化工科学研究院

(72) 发明人 赵丽萍 吴明清 陶志平 李涛  
常春艳 赵杰 潘光成

(51) Int.Cl.  
G01N 35/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102156172 A, 2011.08.17  
US 2013192339 A1, 2013.08.01  
CN 105092875 A, 2015.11.25

审查员 唐艳艳

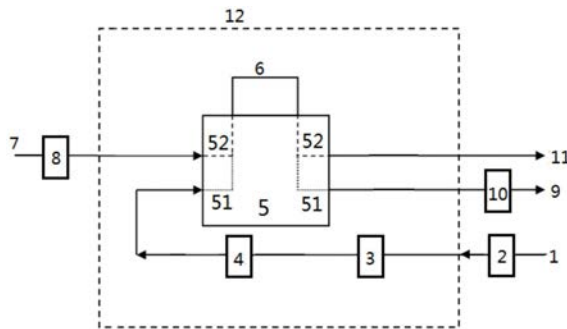
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

气态烃和液化石油气的通用进样装置及通用进样方法

(57) 摘要

本发明提供了一种气态烃和液化石油气的通用进样装置及通用进样方法。本发明的气态烃和液化石油气的通用进样装置,包括:试样进样口(1)、试样流量调节阀(2)、试样气化室(3)、气体减压阀(4)、通道转换部件(5)、气体定量环(6)、载气入口(7)、载气流量计(8)、排气出口(9)、背压阀(10)、分析仪入口(11)、加热控制模块(12)。本发明的装置和方法可以实现样品的准确定量,在定量环的末端增加的背压阀能够保证定量环中压力的稳定性及准确性,同时加上对定量环的控温、管线的保温及钝化处理,可以保证每次进样量的一致性。本发明装置可以通过提高系统压力来实现样品的准确定量,以测定难检样品或痕量样品。



1. 一种气态烃和液化石油气的通用进样装置,包括:试样进样口(1)、试样流量调节阀(2)、试样气化室(3)、气体减压阀(4)、通道转换部件(5)、气体定量环(6)、载气入口(7)、载气流量计(8)、排气出口(9)、背压阀(10)、分析仪入口(11)、加热控制模块(12),所述试样进样口(1)与试样流量调节阀(2)、试样气化室(3)、气体减压阀(4)、通道转换部件(5)依次相连,所述气体定量环(6)与通道转换部件(5)相连,所述载气入口(7)与载气流量计(8)、通道转换部件(5)依次相连,所述分析仪入口(11)与通道转换部件(5)相连,所述通道转换部件(5)与背压阀(10)、排气出口(9)依次相连,所述加热控制模块(12)用于控制各部件的温度;所述气体定量环(6)的体积为1mL~10mL,所述气体定量环(6)的个数为两个,分别为一大一小两种不同容积的定量环;所述通道转换部件(5)为十通阀、十二通阀或十四通阀。

2. 按照权利要求1所述的装置,其特征在于,所述通道转换部件(5)中包括样品进样通道(51)、测量通道(52),样品进样时进样通道(51)与定量环(6)、背压阀(10)、排气出口(9)相连;样品测量时测量通道(52)与定量环(6)、分析仪入口(11)相连。

3. 按照权利要求1所述的装置,其特征在于,在所述试样进样口(1)或载气入口(7)设置过滤器。

4. 按照权利要求1所述的装置,其特征在于,所述试样气化室(3)的温度由所述加热控制模块(12)控制。

5. 按照权利要求1所述的装置,其特征在于,所述通道转换部件(5)、气体定量环(6)为金属材料。

6. 按照权利要求1所述的装置,其特征在于,所述通道转换部件(5)、气体定量环(6)的内表面带有硫钝化涂层。

7. 按照权利要求1所述的装置,其特征在于,所述通道转换部件(5)是自动控制或人工控制。

8. 按照权利要求1所述的装置,其特征在于,在试样进样口(1)和试样流量调节阀(2)之间增加了过滤器。

9. 按照权利要求1所述的装置,其特征在于,在所述试样流量调节阀(2)和试样气化室(3)之间设置了可视透明管。

10. 按照权利要求1所述的装置,其特征在于,所述分析仪入口(11)与硫含量检测仪、氮含量测定仪、金属含量测定仪或微量水测定仪相连。

11. 一种采用权利要求1-10之一所述的进样装置来进行气态烃和液化石油气的通用进样方法,包括:1) 设定通道转换部件(5)为进样模式,试样从进样口(1)进入,经过流量调节阀(2),通过气化室(3)进行气化,气体减压阀(4)进行减压,再通过通道转换部件(5)的进样通道(51)进入定量环(6);2) 设定通道转换部件(5)为测量模式,将载气入口(7)通入的载气经载气流量计(8)、通道转换部件(5)的测量通道(52)进入定量环(6),载气与定量环(6)中的样品一起进入分析仪入口(11)去进行测量操作。

## 气态烃和液化石油气的通用进样装置及通用进样方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种气态或液态烃类样品的进样装置,特别涉及一种气态烃和液化石油气的进样装置。

### 背景技术

[0002] 随着石油化学工业的发展,液化石油气作为一种化工基本原料和新型燃料,已愈来愈受到人们的重视。LPG是指经高压或低温液化的石油气,简称“液化石油气”或“液化气”。其组成是丙烷、正丁烷、异丁烷及少量的乙烷、大于碳5的有机化合物、不饱和烃等。LPG的具有易燃易爆性、气化性、受热膨胀性、腐蚀性等特点。LPG一般是从油气田、炼油厂或乙烯厂石油气中获得。LPG与其他燃料比较,具有污染少、发热量高、易于运输、储存简单,供应灵活等优点。

[0003] 液化石油气的组成及硫含量的测定,对液化石油气来说是十分重要的指标,将液化石油气引入分析检测仪器,必须保证液化石油气进样的均匀性、代表性并对其进行准确定量,对液化气的组成及硫含量的测定是重要的前提条件。

[0004] SH/T 0230液化石油气组成测定法,ASTM D6667液化石油气硫含量测定紫外荧光法、SH/T 0222液化石油气总硫含量测定法。其上述检测方法均对液化石油气的进样有详细的论述。但多数炼厂对液化石油气的组成及液化石油气的硫含量测定的结果反映很大,试验的重复性很差,尤其是硫含量测定时,数据比对,很多单位会差出50%,甚至一个数量级,分析人员对自己的数据没有信心,重复性、再现性数据太差。经大量的调研及数据验证,液化石油气组成及硫含量、水含量测定精密度差的主要是进样系统问题:液化石油气气化不完全,定量不准确、气化后再冷凝、气化过程管线吸附等进样问题是液化石油气数据结果重复性差的主要原因。

[0005] SH/T 0230液化石油气组成测定法、SH/T 0222液化石油气总硫含量测定法其中都是通过水浴实现液化石油气的气化,水浴很难使存于液化气中沸点高于 100℃的组分气化,且标准中并未提及气化后如何进样,实际操作中炼厂大多使用进样针进样,但进样针如果针筒过紧则可能导致气体实际取样压力大于1个大气压,使测试结果偏大,如果针筒过松,则导致漏气,测试结果偏小。同时,很难保证进样的重复度。

[0006] ASTM D6667液化石油气硫含量测定紫外荧光法,标准中的液化石油气使用液体阀、气体阀进样系统进样,设置了两套进样系统。据文献报道,用气袋子取气,储存,在2h内硫含量就会衰减20%,4h衰减近50%,因此直接使用气体阀进样很难保证数据真实有效。液体阀进样、定量同时要保证所进液体定量环部分不存在气泡,标准中设计了观察管,避免气泡对定量造成影响,但实际操作很难做到,试样的样品量不足,压力不够气泡很难排干净,因此进样数据重复性差,很难准确定量。

[0007] 针对市场上液化气硫含量及组成测定的种种问题,本发明结合液体进样及气体定量的优势,提供了一种能够对液化石油气进行充分气化、并准确定量的进样装置及方法,可实现液化石油气及气体样品的稳定进样,解决了石化行业液化石油气及气态烃硫含量及组

成等测定重复性及再现性差的重要难题。

## 发明内容

[0008] 本发明提供了一种气态烃和液化石油气的通用进样装置及通用进样方法。

[0009] 本发明的气态烃和液化石油气的通用进样装置,包括:试样进样口1、试样流量调节阀2、试样气化室3、气体减压阀4、通道转换部件5、气体定量环6、载气入口7、载气流量计8、排气出口9、背压阀10、分析仪入口11、加热控制模块12,所述试样进样口1与试样流量调节阀2、试样气化室3、气体减压阀4、通道转换部件5依次相连,所述气体定量环6与通道转换部件5相连,所述载气入口7与载气流量计8、通道转换部件5依次相连,所述分析仪入口11与通道转换部件5相连,所述通道转换部件5与背压阀10、排气出口9依次相连,所述加热控制模块12用于控制各部件的温度。

[0010] 所述通道转换部件5中包括样品进样通道51、测量通道52,样品进样时进样通道51与定量环6、背压阀10、排气出口9相连;样品测量时测量通道52与定量环6、分析仪入口11相连。

[0011] 所述试样进样口1优选设置过滤器以防杂质堵塞管路;

[0012] 所述试样气化室3的温度由所述加热控制模块12控制,优选的温度范围为室温至150℃;

[0013] 所述气体减压阀4可以对气化后的样品进行减压;

[0014] 所述通道转换部件5优选多通阀,例如可以选用六通阀、八通阀、十通阀、十二通阀或十四通阀,其中十通以上的多通阀可实现两个或多个不同体积定量环的切换,从而选择不同的进样量。

[0015] 所述通道转换部件5、气体定量环6优选金属材质;

[0016] 所述通道转换部件5、气体定量环6的内表面优选带有硫钝化涂层;

[0017] 所述通道转换部件5可以是自动控制或人工控制,可以实现进样通道与测量通道的转换;

[0018] 所述气体定量环6的体积优选1mL~10mL;所述气体定量环6的个数可以为一个或多个;

[0019] 所述载气入口7优选设置过滤器以防杂质堵塞管路;

[0020] 所述载气流量计8能够精确控制载气的流量;

[0021] 所述背压阀10可以与气体减压阀4一起进行定量环中压力的控制。气体减压阀4对气化后的样品进行减压,通过调节背压阀10可以控制管路压力,实现更精确的压力控制。

[0022] 所述加热控制模块12可以分别控制各个部件的温度,可以控制试样气化室3、通道转换部件5、气体定量环6及管线的温度;对通道转换部件5、气体定量环6及管线控制的温度范围优选40℃至80℃。

[0023] 本发明优选的气态烃和液化石油气的通用进样装置是在上述装置的基础上,在试样进样口1和试样流量调节阀2之间增加了过滤器,其材质优选聚四氟乙烯或表面经钝化处理的金属,所述在线过滤器的作用是防止固体颗粒物进入到系统中堵塞管线或气化室。

[0024] 本发明最优选的气态烃和液化石油气的通用进样装置是在上述优选装置的基础上,在所述试样流量调节阀2和试样气化室3之间设置了可视透明管,所述可视透明管有助

于观察试样,确保进入气化室的液体样品中不含气泡,可以大大提高液体进样的重复性及准确性。

[0025] 本发明还提供了一种采用上述进样装置来进行气态烃和液化石油气的通用进样方法。

[0026] 本发明的气态烃和液化石油气的通用进样方法,包括:1) 设定通道转换部件5为进样模式,试样从进样口1进入,经过流量调节阀2,通过气化室3进行气化,气体减压阀4进行减压,再通过通道转换部件5的进样通道51进入定量环6;2) 设定通道转换部件5为测量模式,将载气入口7通入的载气经载气流量计8、通道转换部件5的测量通道52进入定量环6,载气与定量环6中的样品一起进入分析仪入口11去进行测量操作。

[0027] 本方法的测试样品可为气态烃或液化石油气。

[0028] 本发明的装置和方法可以实现样品的准确定量,在定量环的末端增加的背压阀能够保证定量环中压力的稳定性及准确性,同时加上对定量环的控温、管线的保温及钝化处理,可以保证每次进样量的一致性。本发明装置可以通过提高系统压力来实现样品的准确定量,以测定难检样品或痕量样品。

[0029] 本发明的装置和方法可以适用于气、液两种相态样品的进样,并可以直接通过气体标样进行标准曲线的制定,避免了使用液体标样时出现的稳定性差、均匀性差及标液难以配制的问题,大大提高了测定结果的准确性。

[0030] 本发明的装置及方法通过对系统及定量环压力的控制实现样品的不同进样量,无需更换定量环,进样准确,重复性好,使用方便,克服了现有检测方法及进样装置中存在的液体定量不准、LPG样品气化不完全、低含量硫很容易被进样装置吸附而导致无法检测、高沸点硫很难气化、总硫数据重复性差甚至无法检测的众多问题。

[0031] 本发明的通用进样装置,不仅可以与硫含量检测仪相连,还可与氮含量测定仪、金属含量测定仪及微量水测定仪等相连,能够用于对液化石油气和气态烃中的微量组分进行检测。

[0032] 本发明的装置与方法操作安全、简单,易于准确对LPG样品进行充分气化及定量,结果可靠。

## 附图说明

[0033] 图1为本发明的气态烃和液化石油气的通用进样装置图。

[0034] 图2为本发明的气态烃和液化石油气的通用进样装置,其中的通道转换部件5为六通阀。

[0035] 图3为图2进样装置中的六通阀。

[0036] 图4为本发明的气态烃和液化石油气的通用进样装置,其中的通道转换部件5为十通阀。

[0037] 图5为图3进样装置中的十通阀。

## 具体实施方式

[0038] 依图1装置来说明本发明的进样装置和方法。

[0039] 设定通道转换部件5为进样模式,试样从进样口1进入,经过流量调节阀 2,通过气

化室3进行气化,气体减压阀4进行减压,再通过通道转换部件5的进样通道51进入定量环6,多余样品经背压阀10并通过排气出口9排出;设定通道转换部件5为测量模式,将载气入口7通入的载气经载气流量计8、通道转换部件5的测量通道52进入定量环6,载气将定量环6中的样品吹扫带入分析仪进行测定。

[0040] 依图2、3装置及部件来说明本发明的进样装置和方法。

[0041] 通道转换部件5为六通阀,进样口1经流量调节阀2、气化室3、气体减压阀4与六通阀的501相连,定量环6与六通阀的503、506相连,排气出口9与六通阀的502相连,载气入口7与六通阀的504相连,分析仪入口11与六通阀的505相连。

[0042] 当设定六通阀为进样模式时,如图3A所示,六通阀中各个阀门之间的连接状态为:501同506相连,504同505相连,502和503相连,此时六通阀5的501-506通道、定量环6、503-502通道就构成了六通阀5的进样通道51。试样从进样口1进入,经过流量调节阀2,通过气化室3进行气化,气体减压阀4进行减压,再通过六通阀5的进样通道51进入了定量环6,多余样品经背压阀后通过排气出口9排出,从而实现对定量环6进行充样;当设定六通阀为测量模式时,如图3B所示,六通阀中各个阀门之间的连接状态为:501同502相连,504同503相连,505和506相连,此时六通阀5的504-503通道、定量环6、506-505通道就构成了六通阀5的测量通道52。载气入口7通入的载气经载气流量计8、六通阀5的测量通道52进入了定量环6,载气与定量环6中的样品一起进入分析仪入口11去进行测量操作,进入分析仪中样品的体积为定量环6的容积,这样就能够实现对样品的测量操作,例如可以连接硫分析仪测定样品的硫含量等物性。

[0043] 依图4、5装置及部件来说明本发明的进样装置和方法。

[0044] 通道转换部件5为十通阀,当设定十通阀为进样模式时,如图5A所示,十通阀中各个阀门之间的连接状态为:501同502相连,503同504相连,505同506相连,507同508相连,509同510相连;当设定十通阀为测量模式时,如图5B所示,十通阀中各个阀门之间的连接状态为:501同510相连,502同503相连,504和505相连,506同507相连,508同509相连;

[0045] 当通道转换部件5为十通阀时,可以设置两个定量环,同时分别为每个定量环单独设置一个进样口和一个排气出口,可以分别对这两个定量环进行进样操作。

[0046] 第一个进样口1a与十通阀的509相连,第一个定量环6a与十通阀的507、510相连;第二个进样口1b与十通阀的503相连,第二个定量环6b与十通阀的502、505相连;共用排气出口9与十通阀的508、504相连;第一个定量环6a与第二个定量环6b的容积可以设定为相同或不同,优选设定为一大一小两种不同容积的定量环;载气入口7与十通阀的501相连,分析仪入口11与十通阀的506相连。

[0047] 程序设定十通阀为进样模式(如图5A所示),试样1从509进入十通阀,经过510,连接到第一个定量环6a,再与507、508与排气出口9相连,此时十通阀的509-508通道、定量环6a、507-508通道就构成了第一个进样通道51a,从而能够实现对管线、定量环的清洗及定量环6a的充样过程。然后由程序设定将十通阀切换为测量模式(如图5B所示),此时载气经载气入口7、流量调节阀8后,进入到十通阀5的阀门501,经510进入第一个定量环6a,与在定量环中的样品一起经507、506进入分析仪入口11,此时十通阀的501-506通道、定量环6a、507-506通道就构成了测量通道52a,从而能够实现对样品的测量操作。此时,进样口2可以加载试样2,也可以处于闲置状态。如果进样口2用于加载试样2,则当处于图5A状态时,样品

1处于充样位置,样品2在载气的作用下处于测量状态,当处于图5B状态时,样品1处于测量状态,样品2处于充样状态。

#### [0048] 实施例1

[0049] 按图1装置测量液化石油气样品的硫含量,分析仪入口11连接硫含量测定仪。接通仪器电源,检查管路的连接情况,设定气化室3温度为100℃,温度的设定值可根据样品类型进行调节,设定定量环6温度80℃,根据测定标准样品时的条件设定。待温度达到设定值后,进行系统吹扫及定量环6充样过程,定量环体积为3mL。调节背压阀使管线压力稳定在3公斤,当压力稳定,进行六通阀切换,将定量环中的试样引入分析仪中进行分析,分析仪器读出的硫含量为45.7mg/m<sup>3</sup>,重复试验结果为46.3mg/m<sup>3</sup>,结果精密度好。

#### [0050] 实施例2

[0051] 试验过程同实施例1,未更换试样,只是将气化室温度设定为120℃。测定的两次试验结果分别为46.1mg/m<sup>3</sup>和46.3mg/m<sup>3</sup>,证明试样在100℃已经完全气化,因此重复性好。

#### [0052] 实施例3

[0053] 按图3装置测量液化石油气样品的硫含量,分析仪入口11连接硫含量测定仪。接通仪器电源,检查管路的连接情况,设定气化室3温度为100℃,设定定量环6温度60℃。待温度达到设定值后,进行系统吹扫及定量环6充样过程,待测量的试样为某厂出产的液化石油气样品,使用液体进样方式,气化后定量环体积为3mL。调节背压阀使管线压力稳定在3公斤,当压力稳定,进行六通阀切换,将定量环中的试样引入分析仪中进行分析。测定的两次试验结果分别为126.1mg/m<sup>3</sup>和125.3mg/m<sup>3</sup>,试验结果重复性好。

[0054] 使用某进口品牌液化石油气进样器进行上述相同的液化石油气样品的硫含量测定。该进样器采用液体阀进样、液体定量环定量的进样方式,测得的试验结果分别为123.1mg/m<sup>3</sup>和110.8mg/m<sup>3</sup>及94.6mg/m<sup>3</sup>。可见,此液化石油气进样器所采用的液体阀进样、液体定量环定量的方式使得试验结果重复性差。继续进行试验,发现当试样压力<5公斤时,很难保证定量环内全部为液体样品,存在的微小气泡对试验结果的重复性影响很大。

#### [0055] 实施例4

[0056] 试验过程同实施例3,只是将压力调为常压。进行了某气态烃样品的测定,测定结果为24mg/m<sup>3</sup>和24.1mg/m<sup>3</sup>。进行气体样品测定时,仅需要将管线压力设为1公斤即可进行测定。

#### [0057] 实施例5

[0058] 试验过程同实施例3,只是将通用进样装置连接到氮含量检测仪器,进行了某气态烃样品氮含量的测定,测定结果为6.0mg/m<sup>3</sup>。

#### [0059] 实施例6

[0060] 应用图4所述的通用进样装置进行标准液化石油气(硫标气,硫含量为0.7mg/kg)硫含量的测定,十通阀5所连接的定量环6a、6b的体积分别为2mL、10mL。首先用1a进样,使用6a进行定量,设定管线压力稳定在2公斤,积分曲线中的硫的谱图不清晰,基线不平稳,测定结果为1.0mg/kg;调整管线设定压力为4公斤,积分曲线中的硫的谱图相对清晰,基线较之前平稳,测定结果为0.8mg/kg。使用装置1b进样,使用6a定量,设定管线压力稳定在4公斤,积分曲线中的硫的积分谱图很清晰,基线平稳,测定结果为0.7mg/kg。对于硫含量低的液化石油气样品,通过增加进样量,可以实现硫含量的累积进样,因此单次测定硫的进样量

增大,硫的响应值及积分面积提高,谱图清晰,大大提高了系统的检测下限和准确性。

[0061] 实施例7

[0062] 应用图4所述的通用进样装置进行标准液化石油气(硫标气,硫含量为 500mg/kg)硫含量的测定,十通阀5所连接的定量环6a、6b的体积分别为2mL、10mL。首先用1b进样,使用6b进行定量,设定管线压力稳定在4公斤,测定结果无法显示,超过了仪器检测上限,积分谱图出现平头峰;使用1a进样,使用6a定量,设定管线压力稳定在4公斤,测定结果为498.0mg/kg。对于硫含量高的液化石油气样品,通过减少进样量,可以实现硫含量的减量进样,使得单次测定硫的进样量减少,从而大大提高了系统的检测上限和适用范围。



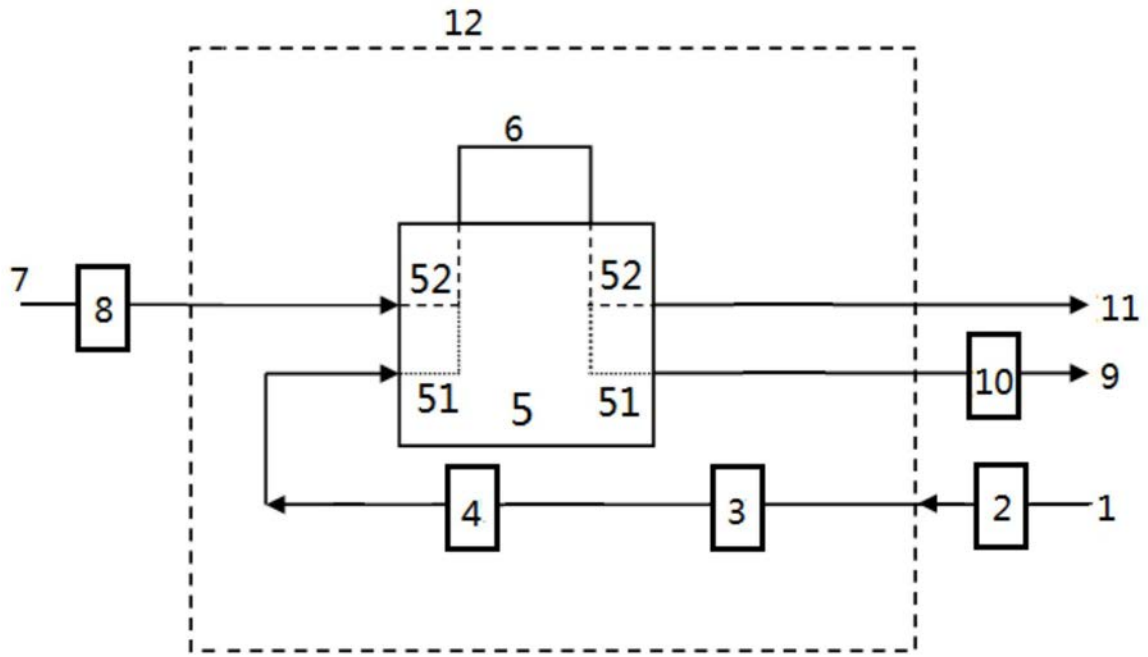


图1

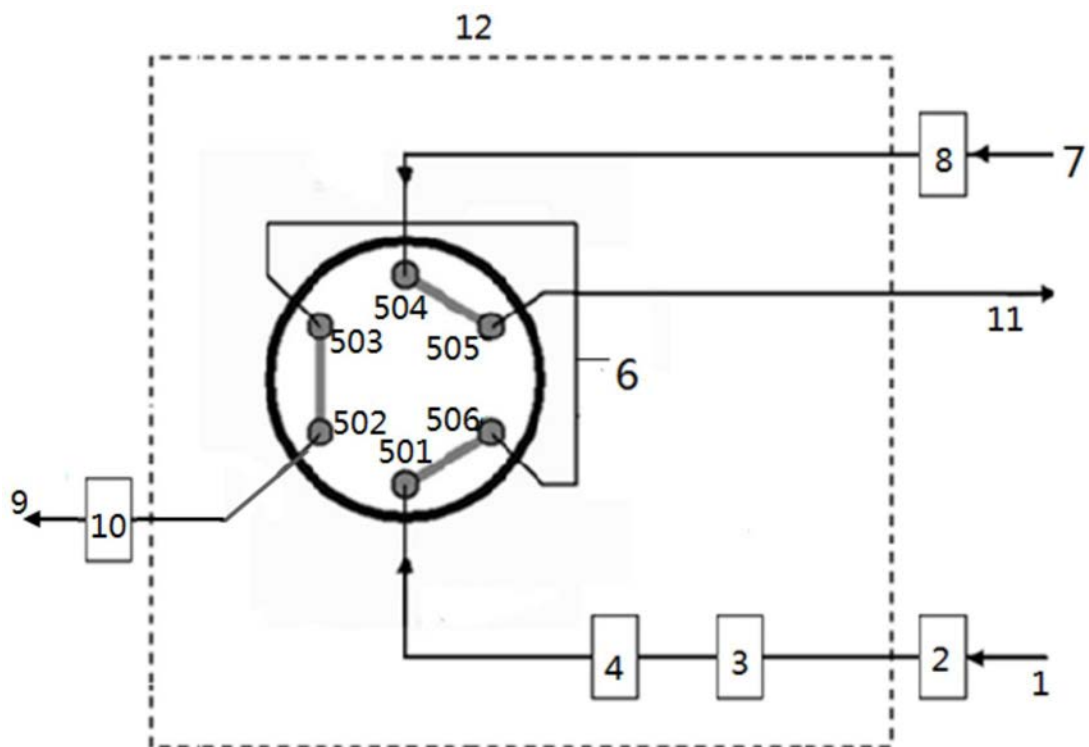


图2

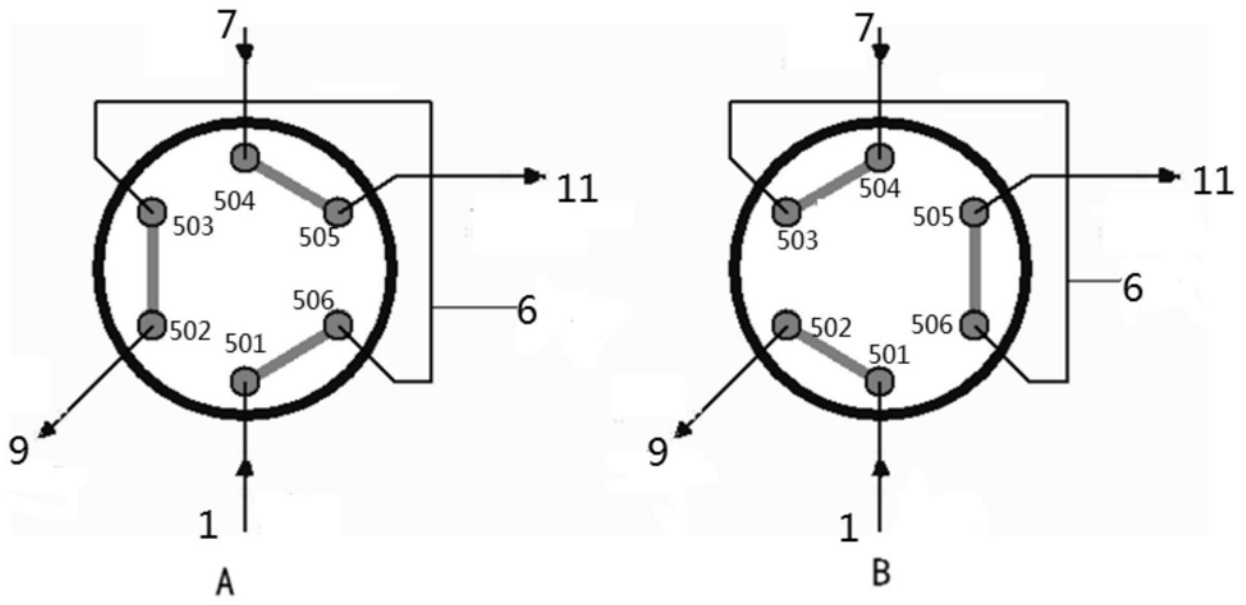


图3

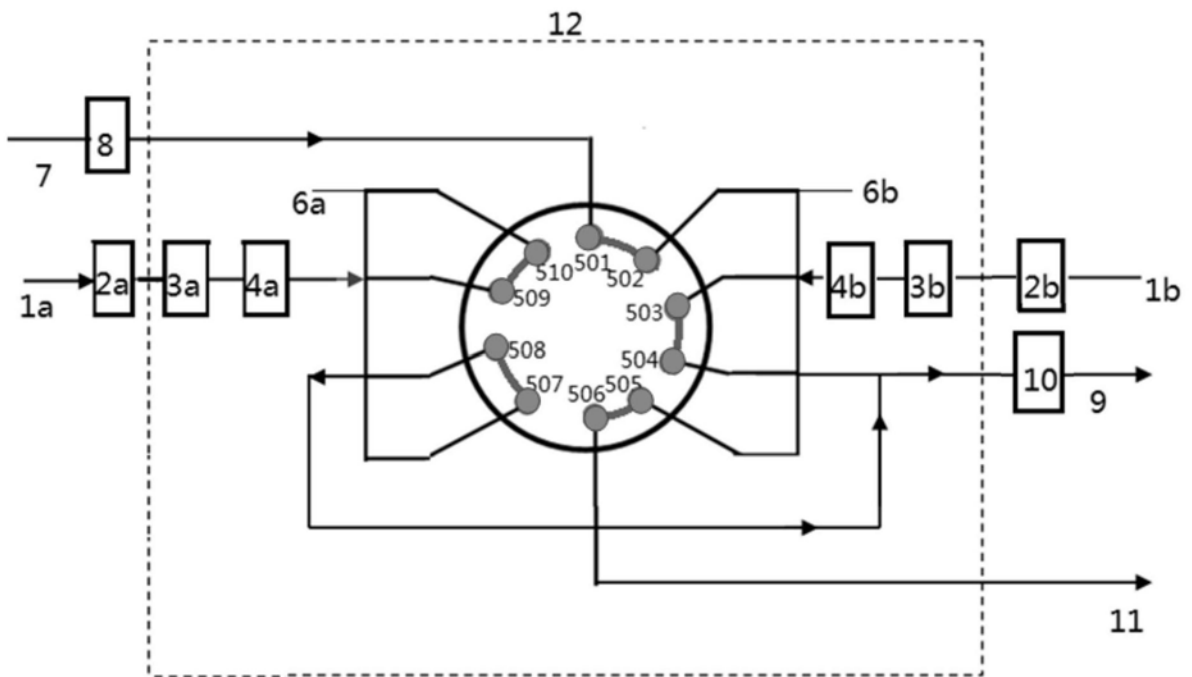


图4

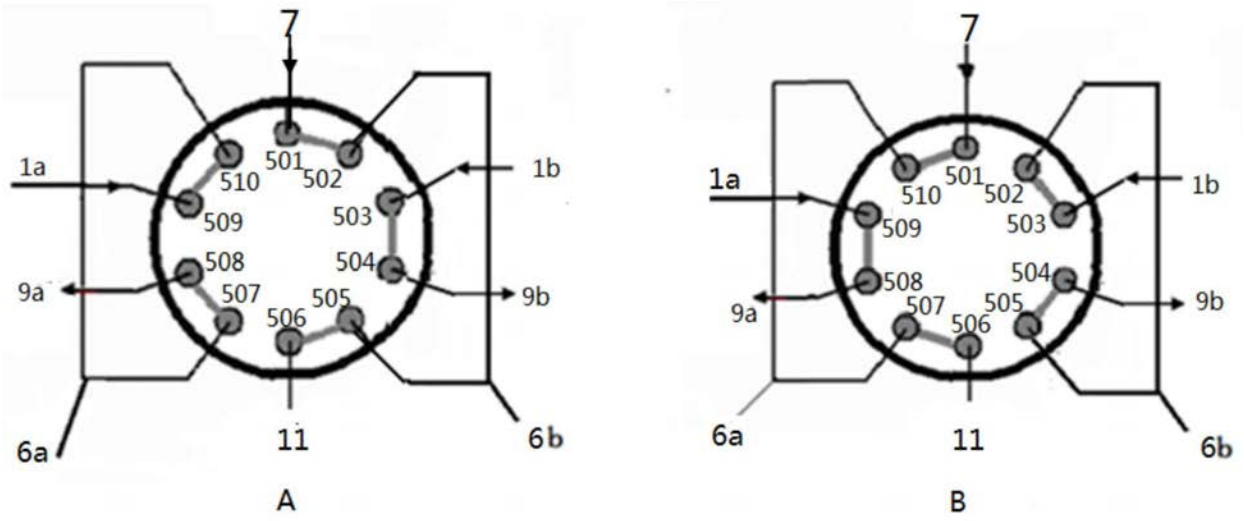


图5